

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-130347

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月18日

C 08 J 5/22  
// C 25 B 13/08

8115-4F  
6685-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 新規な電解用複層隔膜

⑯ 特 願 昭59-251736

⑰ 出 願 昭59(1984)11月30日

⑱ 発 明 者	三 宅 晴 久	横浜市緑区東本郷町885-177
⑲ 発 明 者	数 原 学	横浜市戸塚区汲沢町1742-9
⑳ 発 明 者	菅 家 良 雄	横浜市南区榎町2-78-1
㉑ 発 明 者	堀 江 浩 文	横浜市南区別所町718-8
㉒ 出 願 人	旭硝子株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉓ 代 理 人	弁理士 内 田 明	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

新規な電解用複層隔膜

2. 特許請求の範囲

(1) 含フッ素ポリマーからなり、孔径が0.05～10μ、気孔率が30～95%、厚さが30～450μであり、その陽極側表面及び内部が親水性を有する多孔体層と、その陰極側に支持された厚みが多孔体層よりも小さいが、5μ以上を有し、イオン交換容量0.5～2.0meq/g乾燥樹脂のイオン交換体層からなり全厚が35～500μであることを特徴とする電解用複層隔膜。

(2) 表面及び内部が親水性を有する多孔体層が、多孔体内部を親水性を有する樹脂で被覆され且つ多孔体の表面に親水性の粒子層が形成された多孔体である請求の範囲(1)の隔膜。

(3) 表面及び内部が親水性を有する多孔体層

が、親水化剤を配合した含フッ素ポリマーから形成された多孔体である請求の範囲(1)の隔膜。

(4) イオン交換体層が、スルホン酸基及び／又はカルボン酸基をもつ、二種以上の含フッ素ポリマー層からなり、最も陰極側の含フッ素ポリマー層が最も含水率の小さいカルボンカルボン酸基をもつ含フッ素ポリマー層である請求の範囲(1)～(3)の隔膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な電解用複層隔膜、更に詳しくは、塩化アルカリ水溶液等の電解に使用され、高電流効率及び低膜抵抗を有し、且つ機械的強度が初段に大きい新規な電解用複層隔膜に関する。

〔従来の技術〕

塩化アルカリ水溶液の電解による水酸化アルカリと塩素との製造には、近年イオン交換膜法が主流になっているが、これらで使用されるイ

オン交換膜としては、高い電流効率と低い膜抵抗を有しながら、且つ取扱い上、大きな機械的強度を有することが必須である。

この目的の為に高電流効率を示すが、電気抵抗の大きい含水率の小さいイオン交換層フィルムと、電気抵抗の小さい含水率の大きいイオン交換層フィルムとを加熱圧着などして一体的に積層せしめた複層型イオン交換膜が提案されており（特開昭52-88588号公報、特開昭53-132088号公報など参照）、かなりの高性能が達成されている。

しかしながら、このような複層型イオン交換膜では、膜抵抗を下げ、更に省エネルギー化を図ろうとした場合には、含水率を更に大きくせざるを得ないが、これは膜強度の急激な低下を招き限界がある。

一方、目的は異なるが、多孔体である厚い層と実質的に水不透過性の膜イオン交換体である薄層とを一体化した隔膜が特開昭52-82881号、特開昭53-11188号公報などにより知られてい

るが、なかでも塩化アルカリ水溶液を電解して水酸化アルカリと塩素とを製造するのに使用される隔膜、これを使用した電解方法及び電解槽を提供することを目的とする。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明の上記目的は、含フッ素ポリマーからなり、孔径が0.05~10 $\mu$ 、気孔率が80~95%、厚さが30~450 $\mu$ であり、表面及び内部が親水性を有する多孔体層と、その陰極側に一体的に積層支持された厚みが多孔体よりも小さいが、5 $\mu$ 以上を有し、イオン交換容量0.5~2.0meq/g乾燥樹脂のイオン交換体層とからなり、全厚が35~500 $\mu$ であることを特徴とする新規な複層隔膜を使用することによって達成せしめられる。

本発明の複層隔膜は、基本的には、上記特定の多孔体層と特定のイオン交換体層を組合せたものであるが、これは従来にはない新規な発想と知見に基くものである。

即ち、本発明の隔膜では、示現される電流効

率。これらの隔膜は、高濃度の水酸化アルカリの製造における電流効率の改善に主眼があり、隔膜の全厚も好ましくは、0.8~2mm程度と大きく、また孔径も約0.1mm(100 $\mu$ )程度であり、更にイオン交換体層の厚みも相当に大きい。このような隔膜では、膜抵抗が大きく（実施例では、槽電圧がいずれも3.8Vを超える）必ずしも満足できるものではない。

更に、延伸多孔体層とスルホン酸基をもつイオン交換層とを積層した隔膜が特開昭51-71888号公報に知られているが、この場合、イオン交換体層は多孔体層よりも厚みが大きく、またイオン交換体層を、電解槽内の陽極・陰極のどちら側に配置するかも示されていない。

#### [発明の解決しようとする問題点]

本発明は、高い電流効率が発現できるとともに、従来膜に比べて膜抵抗が小さく、更に機械的強度が格段に大きい電解用の隔膜を提供することを目的とする。

本発明は、種々の水性溶液の電解に使用でき

る。本発明の隔膜は、高い電流効率が発現できるとともに、従来膜に比べて膜抵抗が小さく、更に機械的強度が格段に大きい電解用の隔膜を提供することを目的とする。

即ち、従来知られている多孔体層とイオン交換体層との複層隔膜は、例えば前記した特開昭53-11188号公報に見られるように、その孔径も厚みも極めて大きく、従って電気抵抗も必然的に大きくなり、そもそも低抵抗膜は得られない。低抵抗膜を得るためには、多孔体の厚みを可及的に小さくすることが必要であり、またそうした場合には、大きい機械的強度をもたらす

める為には孔径を $0.05 \sim 10 \mu$ と小さくせしめ、且つ好ましくは延伸された多孔体の使用が好ましいことが判明した。

一方、孔径を小さくした場合には、本発明者の研究によると、いかに気孔率を大きくしようとも、電解使用下が発生するガス・気泡が多孔体の孔に付着し、膜抵抗は、通常のイオン交換膜のような密隔膜と比べても大きくなってしまふことが判明した。本発明では、この点を改善するべく研究したところ、多孔体の陽極側表面及び内部がともに親水性を有する多孔体層を使用することにより、著しく改善されることが見出された。

ここで多孔体層は、その内部とともに陽極側に面する表面も親水性を有さねばならない。多孔体の陽極側表面が何故に親水性を有しなければならないかの理由は、必ずしも明確でないが、後の実施例からも明らかのように、親水性を有さない多孔体を用いた場合は電解下における小さい膜抵抗は得られない。

機械的強度を得る上で好ましい。なかでも孔径は $0.1 \sim 8 \mu$ 、気孔率は $50 \sim 90\%$ 、厚みは $80 \sim 800 \mu$ であることが好適である。ここで気孔率とは、多孔体全体積に対して、孔の専有する体積の比率を示し、通常、これは密度法で測定される。

上記含フッ素重合体の多孔体は、種々の方法、例えば含フッ素重合体と造孔剤を混合し、膜状に成形した後、造孔剤を抽出除去して多孔体とするなどの方法が採用できる。しかし、本発明で最も好適な多孔体は、含フッ素重合体、好ましくは未結成のポリテトラフルオロエチレンに、白灯油、ケロシン、フッ素油などの液状潤滑剤を含ませた混合物を押出し又は圧延などの方法にて膜状に成形後、一軸又は多軸方向に延伸処理して多孔膜化したものである。かかる多孔体は、必要に応じ熱収縮しないように押えた状態で、ポリテトラフルオロエチレンの融点以下又は融点以上で焼結処理したものが使用できる。このような含フッ素重合体の延伸多孔体

かくして、本発明による複層隔膜は高い電流効率とともに電解における低い膜抵抗、更に多孔体層、好ましくは延伸された多孔体層の使用により格段に大きい機械的強度、特に電解用隔膜の電解時及び取扱時に要求される、大きい引張強度が得られることが見出された。

以下に本発明を更に詳しく説明すると、本発明の複層隔膜を構成する陽極側の多孔体層は、含フッ素重合体からなり、所定の孔径、気孔率及び厚みをもち、且つその陽極側表面及び内部が親水性を有するものでなければならない。

多孔体層を形成する含フッ素重合体は、好ましくはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンと  $CF_2=CFC_nF_{2n+1}$  ( $n=1 \sim 5$ ) 若しくは  $CF_2=CFO-(CF_2CFO)_nCF_2$  ( $n=0 \sim 15$ ,  $n=1$   $\begin{smallmatrix} 1 \\ CF_3 \end{smallmatrix}$ ) との共重合体が例示される。

これらの多孔体は、孔径として $0.05 \sim 10 \mu$ 、気孔率が $30 \sim 95\%$ をもつことが好ましくは、また厚みは $30 \sim 480 \mu$ であることが、低膜抵抗及

は既知であり、例えば、特公昭54-13968号公報などによって示される。

含フッ素重合体の多孔体層は、後記するイオン交換体層と積層せしめる前或いは積層せしめた後に、本発明では陽極側に面する表面及びその内部が親水性を有するようにされる。多孔体に親水性をもたらしめる手段としては、種々の方法が採用できる。例えば、上記した多孔体を形成する際に、無機の親水化剤を配合して、多孔体を形成する材料を親水化することができる。無機の親水化剤としては、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、バナジウム、マンガン、モリブデン、スズなどの酸化物、水酸化物、窒化物、炭化物のほか炭化ケイ素、チタン酸バリウム、硫酸バリウムなど、平均粒径 $5 \mu$ 以下の粒子を、含フッ素重合体に対して $5 \sim 100$ 重量%を添加することによって得られる。

含フッ素重合体の表面及び内部を親水化する別の手段としては、気孔率を過度に低下させな

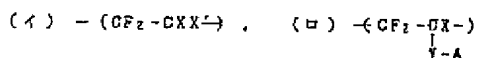
い程度に多孔体に親水性単量体を含浸して重合する方法、親水性重合体を溶液の状態で充填又は塗布して乾燥乃至焼成する方法、更には、含フッ素多孔体自体を、親水基を有する単量体の重合体から形成する方法などが例示される。

親水性を有する単量体及びその重合体としては、後記するイオン交換体層を形成する、カルボン酸基、スルホン酸基及び又はリン酸基を有する含フッ素重合体を使用される、かくして、これら親水性を有する単量体が多孔体に含浸重合され、或いはその重合体の0.5~50重量%の溶液(例えば特公昭48-13332号、及び特開昭55-149338号公報等)が多孔体に塗布される。これら親水性を有する含フッ素重合体は、好ましくは多孔体に対して1~300重量%、特に2~100重量%付着せしめられる。

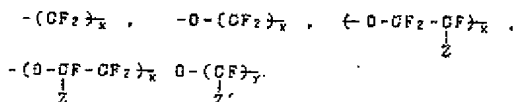
多孔体の陽極側表面の親水化は、上記のような親水性を有する含フッ素重合体の付着によっても一応達成できるが、本発明者によると、多孔体の表面に、好ましくは無機の親水性の粒子

はリン酸基を有する含フッ素重合体から形成される。

かかる含フッ素重合体は、少なくとも二種の単量体の共重合体からなり、好ましくは、次の(イ)及び(ロ)の重合単位をもつ共重合体からなる。



ここで、X, X'は、-F, -Cl, -H 又は -CF<sub>3</sub>であり、Aは-SO<sub>3</sub>H又は-COOK (Kは金属、アルカリ金属又は加水分解によりこれらの基に転化する基を表す)、Yは、次のものから選ばれるが、そこで、Z, Z'は -F 又は炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であり、x, y, z は1~10の整数を表す。



なお、上記重合体を形成する(イ)/(ロ)の組成比(モル比)は、含フッ素重合体が上記

層を形成することにより、良好に達成できることが判明した。粒子層は、それ自体が電極活性を有していてもよいし、或いは電極活性を有しないものであってもよい。また、粒子層は、厚みが好ましくは0.1~50μ、好ましくは0.5~20μの多孔質層を形成するようにしてもよいし、或いはマバラの粒子層であってもよい。これら粒子層及びその形成については、特開昭50-75583号及び特開昭57-39185号公報に記載されるところであるが、これらの既知の方法において、イオン交換膜を上記含フッ素多孔体に置き換えてることにより、同様に多孔体表面に上記粒子層が形成される。更に、別の多孔体表面の親水化の手段としては、使用中に、親水性物質を陽極液中に添加することにより形成してもよい。

本発明の複層隔膜を構成する陰極側のイオン交換体層は、交換容量が好ましくは0.5~2.0meq/g乾燥樹脂、特に0.8~1.8meq/g乾燥樹脂をもち、カルボン酸基、スルホン酸基又は

イオン交換容量を形成するように選ばれる。

上記含フッ素重合体は、好ましくはパーフルオロ重合体が適切であり、その好ましい例は、CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>とCF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F)との共重合体、CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>とCF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F)との共重合体、CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>とCF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>との共重合体、更にはCF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>とCF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)との共重合体が例示される。

イオン交換体層は、イオン交換基の種類及び/又は交換容量の大きさを変えた二種以上の含フッ素重合体の複層又はブレンド層から形成してもよい。即ち、カルボン酸基をもつ含フッ素重合体とスルホン酸基をもつ含フッ素重合体との二種以上の組合せ、同じ種類のイオン交換基で容量を変えた二種類以上の含フッ素重合体との組み合わせを使用し、それぞれの含フッ素重合体をブレンドしてイオン交換体層を形成してもよいし、或いはそれぞれの含フッ素重合体を予めフィルムにし、両フィルムを好ましくは加

熱、圧着して積層してイオン交換体層を形成できる。またイオン交換体層は、含フッ素重合体フィルム片面又は両面側のイオン交換基、例えばスルホン酸基をカルボン酸基に転化して形成することもできる。

二種以上の含フッ素重合体からイオン交換体層を形成する場合、本発明では陰極側に面する含フッ素重合体層は、高濃度の水酸化アルカリを高電流効率で製造するために、電解下において小さい含水率を与える、カルボン酸基を有する含フッ素重合体から形成するのが好ましい。しかし、場合によりスルホン酸基又はリン酸基をもつ含フッ素重合体からこれを形成することもできる。

イオン交換体層は、本発明において、その厚みは重要である。即ち、イオン交換膜は密隔膜のため、元来多孔体層に比較して抵抗が高いうえに、特に本発明の陰極側のイオン交換体層は、含水率を小さくせしめる為、一般に抵抗が高くなり易い。かくして、イオン交換体層の厚

みは、好ましくは可及的に小さくせしめられ、通常陽極側の多孔体層よりも小さくせしめられる。しかし余りに小さいとイオン交換体層を通じた濃度拡散により、両極液が混合してしまうので、イオン交換体層の厚みは、好ましくは5 $\mu$ 以上、特に10 $\mu$ 以上あるのが適切である。抵抗を小さくせしめるため上記のように小さい膜厚が選ばれ、通常100 $\mu$ 以下、特に80 $\mu$ 以下とされる。

上記のイオン交換体層は、多孔体層の陰極側に好ましくは一体的、に積層支持せしめられる。かかる積層、支持せしめる方法について、特に制限はないが、好ましくは多孔体層の陰極側の面に、イオン交換体の膜状物を重ね合せ、これをイオン交換体の転化温度以上、好ましくは熔融温度以上の100~250℃にて加熱、融着せしめる方法が使用される。

かかる方法に加えて、本発明では、イオン交換体層を形成する重合体を、必要に応じて他の樹脂又は可塑性を加えた溶液、懸濁物又はペー

に改良することができる。

本発明の複層隔膜を使用して塩化アルカリ水溶液の電解を行なうプロセス条件としては、上記した特開昭54-112398号公報におけるような既知の条件が採用できる。例えば、陽極室には好ましくは2.5~5.0規定(N)の塩化アルカリ水溶液を供給し、陰極室には水又は稀釈水酸化アルカリを供給し、好ましくは50℃~120℃、電流密度10~100A/dm<sup>2</sup>で電解される。かかる場合、塩化アルカリ水溶液中のカルシウム及びマグネシウムなどの重金属イオンは、イオン交換膜の劣化を招くので、可及的に小さくせしめるのが好ましい。また、陽極における酸素の発生を極力防止するために塩酸などの酸を塩化アルカリ水溶液に転化することができる。

本発明において電解槽は、上記構成を有する限りにおいて単極型でも複極型でもよい。また電解槽を構成する材料は、例えば、塩化アルカリ水溶液の電解の場合には陽極室の場合には、塩化アルカリ水溶液及び塩素に耐性があるも

スト状物を多孔体層の陰極側面に塗布し、溶液を蒸発せしめるか又は、重合体の転化温度以上に加熱して皮膜化する方法などが使用できる。いずれにせよ、本発明では、結果的に多孔体層の陰極側にイオン交換体層が一体的に積層、支持された構造を有し、全体の厚みが、好ましくは15~500 $\mu$ 、特に70~350 $\mu$ を有する複層膜を与える全ての方法が採用できる。

かくして得られる多孔体層とイオン交換体層との複層隔膜は、上記したように、多孔体層の表面及び内部が未だ親水化せしめてない場合には、この段階にて上記した親水化処理がせしめられる。多孔体層の親水化の後、複層隔膜はそのままでも使用できるが、本発明の場合イオン交換体層の陰極側表面に、必要に応じてガス及び液透過性の電極活性を有しない粒子を含む多孔質層（特開昭56-75383号及び特開昭57-39185号公報）或いはガス及び液透過性の電極活性を有する粒子を含む多孔質層（特開昭54-112388号公報）を設けて、電解下における膜抵抗を更

の、例えば亜鉛、チタンが使用され、陰極室の場合には水酸化アルカリ及び水素に耐性がある鉄、ステンレス又はニッケルなど使用される。

本発明において電極を配置する場合、電極は複層膜に接触して配置しても、また適宜の間隔において配置してもよいが、特に本発明の場合、隔膜に電極を接触して配置した場合、支障を伴なうことなく低い膜抵抗に伴なう、有利な槽電圧が達成できる。

以上は、主に塩化アルカリ水溶液の電解を例について本発明の隔膜を使用した、水、ハロゲン酸（塩酸、臭化水素酸）、炭酸アルカリの電解に対しても同様に適用できることはもちろんである。

次に本発明を実施例により説明する。

#### [実施例]

##### 実施例 1

ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと呼ぶ）のファインパウダーと液状潤滑材として白

ケイ素粒子がフィルム面 $1\text{cm}^2$ あたり $1\text{mg}$ 付着し、厚み $10\mu$ となる炭化ケイ素多孔質層を形成させた。

かくして得た炭化ケイ素多孔層を前述の複層隔膜(1)の共重合体A膜面に接層し、加熱圧縮させてなる $165\mu$ 厚の複層隔膜(2)を得た。

一方、1,1,1,トリクロロトリフルオロエタンを媒体とし、アゾビスイソブチルニトリルを開始剤として、 $\text{C}_2\text{F}_4$ と $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2-\text{CF}_2)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$

を共重合させイオン交換容量 $1.1\text{meq/g}$ の共重合体（共重合体C）を得た。共重合体Cを酸型に変換せしめた後、エタノールを加え、共重合体Cの2重量%溶液を調合した。

上記共重合体(C)の溶液を水平に保持した複層隔膜(2)の多孔層に塗布、乾燥し、多孔体内壁を共重合体Cで被覆した複層隔膜(3)を得た。共重合体Cの付着量は、多孔体重量の7重量%であった。

次いで、共重合体C溶液に粒径 $5\mu$ の $\text{ZrO}_2$

灯油との混合物を膜状とした。白灯油を除去し、一方に延伸させた後、加熱処理によって安定した多孔構造をもつ、孔径 $1\mu$ 、気孔率80%、膜厚 $110\mu$ のPTFE多孔体を得た。

次に水を媒体として、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONH}_4$ を界面活性剤とし、過硫酸アンモニウムを開始剤として、 $\text{C}_2\text{F}_4$ と $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$ を共重合させ、イオン交換容量 $1.25\text{meq/g}$ の共重合体（共重合体A）とイオン交換容量 $1.44\text{meq/g}$ の共重合体B)を得た。共重合体Aと共重合体Bは、熔融押出成形により、各々 $40\mu$ と $20\mu$ 膜厚に製膜した。

次いで、上記PTFE多孔体/共重合体B膜/共重合体A膜の構成で、加熱圧縮により積層し、 $160\mu$ 厚の複層隔膜(1)を得た。

一方、粒径 $0.3\mu$ の炭化ケイ素を80重量%を含有するメチルセルロース、水、シクロヘキサノール、シクロヘキサンからなる混合物を混練し、ペーストを作製し、該ペーストをマイラーフィルム上に塗布・乾燥することにより、炭化

15重量%と微量の界面活性剤を含むサスペンション溶液を調合し、該溶液を複層隔膜(3)の多孔体側にスプレー塗布し、 $\text{ZrO}_2$ 多孔質層を付着せしめた複合隔膜(4)を得た。

かかる複層隔膜(4)を、25重量%苛性ソーダ水溶液で加水分解せしめた。かくして得られる膜の $\text{ZrO}_2$ 多孔質層を付着させたPTFE多孔体側にチタンのパンチドメタル（短径 $4\text{mm}$ 、長径 $8\text{mm}$ ）に、酸化ルテニウムと酸化イリジウムと酸化チタンの固溶体を被覆した低い塩素過電圧を有する陽極を、また炭化ケイ素多孔質を付着させた共重合体A膜側にSUS 304製パンチドメタル（短径 $4\text{mm}$ 、長径 $8\text{mm}$ ）を52重量%の苛性ソーダ水溶液中、 $150^\circ\text{C}$ で52時間エッチング処理し、低い水素過電圧を有するようにした陰極を、イオン交換膜に加圧接触させ、5規定の塩化ナトリウム水溶液を、陰極室に水を供給しつつ、陽極室の塩化ナトリウム濃度を表-1に記載した所定濃度に、また陰極室の苛性ソーダ濃度を35重量%に保ちつつ、 $90^\circ\text{C}$ 、 $30\text{A/dm}^2$ の条件で電解を行

なった。

比較として、PTFE多孔体上に $ZrO_2$ 多孔質を付着させてない複層隔膜(3)を同様に加水分解し電解に供した。結果を表-1に示す。

表-1

	陽極室 塩化ナトリウ ム濃度	電流効率 (%)	極間電圧 (V)
実施例 -1	240g/l	95.8	2.82
	200g/l	95.5	2.82
	160g/l	95.4	2.83
比較例 -1	200g/l	95.6	3.01

尚、電解30日後、電槽を解体したところ比較例-1の陽極側PTFE多孔体表面の約20%面積相当に $H_2O_2$ の結晶が付着していた。一方実施例の陽極側は、なんら異常を認めず、本発明の複層隔膜において、多孔体表面の親水性無機微粒子の存在の効果が明らかである。

で乾燥することにより、多孔体内壁を塩化ジルコニルと共重合体Cとの混合物で被覆させた複層隔膜(3)を得た。付着量は、多孔体重量の70重量%であった。

次いで、実施例1と同じように共重合体C 3重量%、粒径 $5\mu$ の $ZrO_2$ 15重量%を含有するエタノール・水混合液を複層隔膜(3)の多孔体側にスプレー塗布し、 $ZrO_2$ 微粒子を付着せしめた複層隔膜(4)を得た。

かかる複層隔膜(4)を、実施例1と同様に加水分解せしめ、一部を強度補正に、残りの隔膜を用いて実施例1と同様に陽極室の塩化ナトリウム濃度を200g/lに、又陰極室の苛性ソーダ濃度を25重量%に保ちつつ30℃、30A/dm<sup>2</sup>の条件で電解を行なった。

比較として、多孔体の替りに、各々120 $\mu$ 厚の共重合体B膜、又は120 $\mu$ 厚の共重合体C膜を陽極側に用いた複層隔膜を作成し、同様に強度補正と電解に供した。結果を表-2に示す。

## 実施例2

ポリテトラフルオロエチレンのファインパウダーと液状潤滑材(白灯油)との混合物を膜状とした後、潤滑剤を除去し、次いで直交する二方に延伸させ、加熱処理によって安定化した多孔構造をもつ孔径0.5 $\mu$ 、気孔率70%、膜厚120 $\mu$ のPTFE多孔体を得た。

上記PTFE多孔体を用いたほかは、実施例1と全く同じ手順により、PTFE多孔体120 $\mu$ /共重合体B 20 $\mu$ /共重合体A 40 $\mu$ の構成体を積層し、170 $\mu$ 厚の複層隔膜(1)を、次いでその共重合体(A)の表面に10 $\mu$ 厚の炭化ケイ素多孔質層を加熱圧着した複層隔膜(2)を得た。

一方、実施例1で得た酸型共重合体Cのエタノール溶液に、塩化ジルコニルの水、イソプロパノール混合溶液を加え、共重合体C 2重量%、塩化ジルコニル20重量%を含有するエタノール、水、イソプロパノール溶液を調合した。

かくして得た溶液に複層隔膜(2)を浸漬し、複層隔膜の多孔体に該溶液を含浸せしめ、次い

表-2

	膜の種類	引張破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度	電流効率 (%)	極間電圧 (V)
実施例 -2	複層隔膜(4)	6.0	700g	95.5	2.83
比較例 2-1	複層隔膜A	6.0	40g	85.5	2.86
	複層隔膜B	5.2	30g	85.8	2.93

## 実施例3

実施例2と同様に、直交する二方に延伸し、安定化した多孔構造をもつ、孔径3 $\mu$ 、気孔率80%、200 $\mu$ 厚のPTFE多孔体を得た。

上記PTFE多孔体を用いた外は、実施例1と同様にして、PTFE多孔体200 $\mu$ /共重合体B 20 $\mu$ /共重合体A 40 $\mu$ の構成体を積層し、250 $\mu$ 厚の複層隔膜(1)を、次いでその共重合体(A)の表面に炭化ケイ素多孔質層を加熱圧着した複層隔膜(2)を得た。

一方、水を媒体として、 $C_6F_{11}COONH_4$  を界面活性剤とし、過硫酸アンモニウムを開始剤として  $C_2F_4$  と  $CF_3CF_2O(CF_2)_3COOCH_3$  を共重合させイオン交換容量  $1.80\text{ meq/g}$  の共重合体 (共重合体D) を得た。共重合体Dを加水分解により酸型に変換せしめた後、アセトンを加え、各々15重量%、5重量%、そして2重量%溶液を調合した。

かくして得た3種類の溶液に各々複層隔膜(2)を浸漬し、複層隔膜の多孔層に該溶液を含浸せしめ、次いで乾燥することにより、多孔体内壁を共重合体Dで被覆させ、それぞれ付着量の異なる3種の複層隔膜3-1, 3-2及び3-3を得た。

かかる3種の複層隔膜(3)は、2.5重量%苛性ソーダ水溶液で加水分解せしめた後、 $20\text{ g/L}$   $ZrO(NO_3)_2$  含有  $2\text{ M NaCl}$   $\text{pH}=1$  溶液に浸漬し、次いでアルカリを加え、 $\text{pH}=7$  として、水酸化ジルコニルの微粒子を多孔体上に析出、付着せしめ、それぞれ複層隔膜4-1, 4-2及び4-3を得た。

かくして得た3種類の複層隔膜(4)は、一部を強度測定に供し、残りの隔膜を用いて実施例

2と同様な条件で電解を行なった。

比較として、共重合体Dポリマーを完全に充填した多孔体層(気孔率0)および200 $\mu$ 厚の共重合体D膜層を、それぞれ陽極側に用いた複層隔膜C及びDを作成し、同様に強度測定と電解に供した。結果を表-3に示す。

表-3

	膜の種類	共重合体D付着量/多孔体(%)	引張破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (g)	電流効率 (%)	極間電圧 (V)
実施例3-1	複層隔膜4-1	7	8.2	400	95.5	2.83
3-2	複層隔膜4-2	20	6.3	380	95.5	2.84
3-3	複層隔膜4-3	80	6.3	300	95.5	2.97
比較例3-1	複層隔膜(C)	400	7.0	100	95.5	3.10
3-2	複層隔膜(D)	—	6.3	45	95.5	2.89

#### 実施例4

ポリテトラフルオロエチレンのファインパウダーと液状潤滑剤(白灯油)との混合物を膜状とした後、潤滑剤を除去し、直交する二方に延伸し、次いで加熱処理によって安定した多孔構造をもつ、それぞれ膜厚の異なる3種類のPTFE多孔体A, B及びCを得た。

(A) 孔径0.1 $\mu$ 、気孔率40%、膜厚80 $\mu$

(B) 孔径0.1 $\mu$ 、気孔率40%、膜厚120 $\mu$

(C) 孔径0.1 $\mu$ 、気孔率40%、膜厚240 $\mu$

一方、PTFE多孔体を除いた外は、実施例1と同様にして、共重合体B 20 $\mu$ /共重合体A 40 $\mu$ /sic多孔質層の積層を加熱圧着成形することにより複層隔膜を得た。

次に、上記3種類のPTFE多孔体を、内部を減圧にできる容器の一面に取り付けた焼結多孔板の上に置き、更にその上に共重合BがPTFE多孔体に重なるように上記複層膜を被せた。

次いで、複層膜を加熱しながら、真空ポンプで容器を減圧にすることにより、複層膜と多孔

体を大気圧力で積層し、多孔体/共重合体B/共重合体A/炭化ケイ素多孔層からなるそれぞれ多孔体(A)、(B)そして(C)の3種類を用いた複層隔膜を得た。

次いで、実施例3で用いた酸型共重合体Dの2重量%アセトン溶液を、水平に保持した上記3種類の該複層隔膜の多孔体層へ塗布・乾燥し、多孔体内壁を共重合体Dで被覆した複層隔膜4-1, 4-2及び4-3を得た。

かかる3種類の複層隔膜を、25重量%苛性ソーダ水溶液で加水分解せしめた。

かくして得られる3種類の複層隔膜のそれぞれ一部を強度試験に、残りのそれぞれ複層隔膜を多孔体面が陽極側になるようにして実施例2と同様に電解を行なった。尚、電解スタート時に、10ppmのジルコニウムを含有する5規定の塩化ナトリウム水溶液を5時間供給することにより、複層隔膜のPTFE多孔体表面に水酸化ジルコニウムの微粒子層を析出付着せしめた。

比較として、電解スタート時にジルコニアを

供給しないで電解を行なった結果を表-4に示す。

表-4

	膜の種類	引張破断 強度(kg/ cm <sup>2</sup> )	引張 強度(g)	電流 効率(%)	極間 電圧(V)
実施例 4-1	複層隔膜 4-1	8.0	300	95.5	2.93
4-2	複層隔膜 4-2	7.0	600	94.5	2.93
4-3	複層隔膜 4-3	8.0	800	96.0	2.93
比較例 4-1	複層隔膜 4-1	6.0	300	95.3	3.03

## 実施例5

実施例1と同様にして、ポリテトラフルオロエチレンのファインパウダーを用い孔径5μ、気孔率80%、膜厚110μのPTFE多孔体を得た。

次いで該PTFE多孔体を、実施例3で得た醗型共重合体Dの2%重量アセトン溶液中に浸漬せしめ、次いで乾燥させて多孔体内壁を共重合体

(表5参照)/SiO<sub>2</sub>多孔質層(表5参照)の構成で加熱圧縮により積層化し、表5に示す5種類の複層隔膜を得た。

共重合体D 40μからなる複層隔膜は20重量%苛性カリ水溶液で加水分解させ、他の5種類の複層隔膜は、25重量%苛性ソーダ水溶液で加水分解せしめた。

かくして得られた膜は、実施例2と同様に電解を行なった。結果を表5に示す。

表-5

	膜の種類 (各種共重合体の内容及び SiO <sub>2</sub> 多孔質層の有無)	電流 効率(%)	極間 電圧(V)
実施例 5-1	80μ厚の共重合体A膜 / SiO <sub>2</sub> 層有	85.5	2.90
5-2	40μ厚の共重合体A膜 / SiO <sub>2</sub> 層有	85.5	2.82
5-3	20μ厚の共重合体A膜 / SiO <sub>2</sub> 層有	85.4	2.78
5-4	15μ厚の共重合体D膜/20 μ厚の共重合体A膜/SiO <sub>2</sub> 層有	85.5	2.78
5-5	15μ厚の共重合体D膜/20 μ厚の共重合体A膜/SiO <sub>2</sub> 層無	86.3	2.83
5-6	40μ厚の共重合体C膜 / SiO <sub>2</sub> 層無	88.0	2.95

Dで被覆した多孔体を得た。共重合体Dの付着量は、多孔体重量の8%であった。

次に、実施例1で得たイオン交換容量1.25 meq/gの共重合体Aを熔融押出成形により、各々80μ、40μ、そして20μの膜厚に製膜した。

同様にイオン交換容量1.8 meq/gの共重合体Dの15μ膜厚およびイオン交換容量1.1 meq/gの共重合体Cの5μ膜厚、そして40μ膜厚を押出成形により製膜した。

一方、実施例1と同様にして炭化ケイ素の多孔質層及び該多孔質層の場合と同様にして粒径5μのZrO<sub>2</sub>を30重量%を含有するメチルセルロース、水、シクロヘキサノール、シクロヘキサノールからなる混合物を溶解し、ペーストを作製し、該ペーストをマイラーフィルム上に塗布・乾燥することにより、ZrO<sub>2</sub>粒子がフィルム面1cm<sup>2</sup>あたり1mg付着し、厚み10μとなるZrO<sub>2</sub>多孔質層を形成させた。

かくして得られたZrO<sub>2</sub>多孔質層/共重合体C 5μ/共重合体D被覆多孔体/各種共重合体膜

## 実施例6

R 113 を溶媒としてアゾビスイソブチリニトリルを開始剤としてC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>とCF<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>と  
CF<sub>2</sub>

を共重合させ、後者を15モル%含有する共重合体を得た(共重合体E)。次に水を媒体としCaF<sub>2</sub>・COONH<sub>4</sub>を界面活性剤とし過硫酸アンモニウムを開始剤としてC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>とCF<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>を共重合させ、イオン交換容量1.25 meq/gの共重合体(共重合体F)ラテックスを得た。

次に共重合体Eとシリカゲル(粒径10μ)及びフッ素油(ハロカーボン1200)をそれぞれ等重量づつとり、これを熟ロールで充分混練した後、プレス製膜し、厚さ150μのフィルムとした。

次いで、該膜をトリクレン置流下に40時間処理し、更に25%NaOHメタノール性水溶液(水:メタノール:NaOH=50:25:25)で80℃、40時間処理した。

次いで、充分水洗して乾燥させた後、直交す

る二方向へ延伸せしめて、気孔率80%の120  $\mu$  厚の多孔体を得た。

一方、共重合体Fラテックスは、イオン交換樹脂カラムを通し、界面活性剤と、開始剤を除去し、次いでN-メチルピロリドンを加え、ロータリエバポレーターでラテックス中の水分を除去し、ポリマー濃度25%、粘度1030cpのN-メチルピロリドンを媒体とした有機ディスパーションを作製した。

かくして得られる有機ディスパーションを上記多孔体の片面に塗布・乾燥し、多孔体/共重合体Fキャスト膜30  $\mu$  からなる複層隔膜(1)を得た。

次に、共重合体C醃型ポリマーのエタノール溶液と粒径5  $\mu$   $ZrO_2$ 、そして $ZrOCl_2$ を用いて、共重合体C 2重量%、 $ZrOCl_2$  5重量%を含む水・エタノール・イソプロパノール混合液を調合した。

該混合液を複層隔膜(1)の両面にスプレーで塗布・乾燥することにより、 $ZrO_2$ 微粒子付着層

/共重合体C- $ZrOCl_2$ 被覆多孔体/共重合体F膜/ $ZrO_2$ ・ $ZrOCl_2$ 付着層からなる180  $\mu$  厚の複層隔膜を得た。

かかる膜を、25重量%苛性ソーダで加水分解せしめた後、実施例2と同様に電解を行なったところ、電流効率95.4%、極間電圧2.85Vであった。

尚、該膜の引裂強度は、150gと、実施例2の比較例の引裂強度の4~5倍強靱であった。